



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|  |   |  |
|--|---|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>B01D 53/94, B01J 23/34, 23/889</b>  | <b>A1</b>   | <b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/10892</b><br><b>(43) Date de publication internationale: 27 mars 1997 (27.03.97)</b> |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR96/01430<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 16 septembre 1996 (16.09.96)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>95/11020 20 septembre 1995 (20.09.95) FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BARTHE, Philippe [FR/FR]; 68, avenue Jacques-Duclos, F-95270 Saint-Martin-du-Tertre (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 4, rue Pierre-Emile-Leprat, F-60500 Chantilly (FR). SEGUE-LONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget-de-L'Isle, F-92800 Puteaux (FR).<br><b>(74) Mandataire:</b> DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).  | <b>(81) Etats désignés:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i><br><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> |  |
| <b>(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY PROCESSING GASES WITH A HIGH OXYGEN CONTENT TO REDUCE NITROGEN OXIDE EMISSIONS</b><br><b>(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT CATALYTIQUE DE GAZ, A TENEUR ELEVEE EN OXYGENE, EN VUE DE LA REDUCTION DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE</b><br><b>(57) Abstract</b><br><p>A method for catalytically processing gases with a high oxygen content to reduce nitrogen oxide emissions by using a catalytic composition including manganese oxide and at least one oxide selected from cerium oxide and zirconium oxide. Said composition may further include at least one additional element from groups VIII, IB, IVB and VB. Said method is particularly suitable for processing exhaust gases from internal combustion engines, especially diesel or lean-burn engines.</p> <b>(57) Abrégé</b><br><p>L'invention concerne un procédé de traitement de gaz, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant de l'oxyde de manganèse et au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium. Cette composition peut comprendre en outre au moins un autre élément choisi parmi ceux des groupes VIII, IB, IVB et VB. Le procédé de l'invention s'applique notamment au traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, plus particulièrement de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.</p> |   |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Arménie                   | GB | Royaume-Uni                                   | MW | Malawi                |
| AT | Autriche                  | GE | Géorgie                                       | MX | Mexique               |
| AU | Australie                 | GN | Guinée  | NE | Niger                 |
| BB | Barbade                   | GR | Grèce   | NL | Pays-Bas              |
| BE | Belgique                  | HU | Hongrie                                       | NO | Norvège               |
| BF | Burkina Faso              | IE | Irlande                                       | NZ | Nouvelle-Zélande      |
| BG | Bulgarie                  | IT | Italie  | PL | Pologne               |
| BJ | Bénin                     | JP | Japon   | PT | Portugal              |
| BR | Brsil                     | KE | Kenya   | RO | Roumanie              |
| BY | Bélarus                   | KG | Kirghizistan                                  | RU | Fédération de Russie  |
| CA | Canada                    | KP | République populaire démocratique<br>de Corée | SD | Soudan                |
| CF | République centrafricaine | KB | République de Corée                           | SE | Suède                 |
| CG | Congo                     | KZ | Kazakhstan                                    | SG | Singapour             |
| CH | Suisse                    | LI | Liechtenstein                                 | SI | Slovénie              |
| CI | Côte d'Ivoire             | LK | Sri Lanka                                     | SK | Slovaquie             |
| CM | Cameroon                  | LR | Libéria                                       | SN | Sénégal               |
| CN | Chine                     | LT | Lituanie                                      | SZ | Swaziland             |
| CS | Tchécoslovaquie           | LU | Luxembourg                                    | TD | Tchad                 |
| CZ | République tchèque        | LV | Lettonie                                      | TG | Togo                  |
| DE | Allemagne                 | MC | Monaco  | TJ | Tadjikistan           |
| DK | Danemark                  | MD | République de Moldova                         | TT | Trinité-et-Tobago     |
| EE | Estonie                   | MG | Madagascar                                    | UA | Ukraine               |
| ES | Espagne                   | ML | Mali  | UG | Ouganda               |
| FI | Finlande                  | MN | Mongolie                                      | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | France                    | MR | Mauritanie                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| GA | Gabon                     |    |   | VN | Viet Nam              |

**PROCEDE DE TRAITEMENT CATALYTIQUE DE GAZ, A TENEUR ELEVEE EN OXYGENE, EN VUE DE LA REDUCTION DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE.**

5

La présente invention concerne un procédé de traitement de gaz, notamment de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ce type de moteurs.

Il existe donc un besoin réel d'un catalyseur efficace pour la réduction des émissions des NOx pour ce type de moteurs et, plus généralement, pour le traitement de ce type de gaz.

L'objet de l'invention est donc de trouver un catalyseur qui puisse être utilisé pour le traitement de gaz d'échappement à teneur élevée en oxygène.

Dans ce but, le procédé selon l'invention, pour le traitement de gaz, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, est caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant de l'oxyde de manganèse et au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium.

L'invention concerne par ailleurs un système catalytique pour le même traitement du même type de gaz, qui est caractérisé en ce qu'il comprend une composition catalytique du type ci-dessus.

L'invention concerne enfin un procédé de préparation d'un tel système catalytique qui est caractérisé en ce qu'on met en œuvre une composition catalytique telle que mentionnée ci-dessus.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Comme indiqué plus haut, la composition catalytique utilisée dans le cadre de la présente invention comprend de l'oxyde de manganèse et au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium.

10 Cette composition peut contenir en outre un élément supplémentaire qui est aussi présent généralement dans la composition sous forme d'oxyde. Cet élément peut être choisi parmi ceux des groupes VIII, IB, IVB et VB.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 15 1966).

Les éléments du groupe IB conviennent dans leur ensemble dans le cadre de la présente invention. Pour le groupe IVB, on peut citer plus particulièrement l'étain et pour le groupe VB, l'antimoine et le bismuth.

20 En ce qui concerne le cérium ou le zirconium, on utilise de préférence un oxyde adapté aux applications en catalyse, c'est à dire un oxyde susceptible notamment de conserver une surface spécifique suffisante à des températures élevées.

A titre d'exemple, on peut citer les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2559754 et FR-A-2640954.

25 Le manganèse est présent dans une quantité exprimée en teneur atomique en manganèse par rapport au nombre de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium qui est de préférence d'au plus 50%. Cette teneur peut être plus particulièrement d'au plus 20%. La teneur minimale en manganèse est habituellement d'au moins 0,5%. Généralement, la teneur en manganèse est comprise entre 5 et 20%.

Les proportions respectives de cérium et de zirconium peuvent être quelconques.

30 Le ou les autres éléments sont présents dans une quantité exprimée en teneur atomique en élément par rapport au nombre de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium qui est de préférence d'au plus 20% et notamment d'au plus 10%. Cette teneur peut être plus particulièrement d'au plus 5%.

35 Il existe plusieurs modes de réalisation de l'invention en ce qui concerne la mise en œuvre du manganèse et du ou des autres éléments avec le cérium et/ou le zirconium.

Selon un premier mode, le cérium et/ou le zirconium peuvent constituer un support sur lequel est déposé le manganèse et, éventuellement au moins un élément supplémentaire précité.

5 Selon un second mode, le cérium et/ou le zirconium, avec le manganèse peuvent constituer un support sur lequel est déposé au moins un élément du type précité.

Selon une variante de l'invention, le cérium et/ou le zirconium avec le manganèse sont présents sous forme d'une solution solide. Cette variante s'applique particulièrement au cas où le cérium et/ou le zirconium, avec le manganèse, forment  
10 tous le support de la composition. Par solution solide, on entend que les spectres en diffraction X du mélange cérium et/ou zirconium/manganèse ne révèlent en effet, au sein de ces dernières, l'existence que d'une seule phase identifiable (absence de phase  
secondaire parasite détectable) et qui correspond, par exemple dans le cas d'un  
mélange ne comportant que du cérium, à celle d'un oxyde cérique cristallisé dans le  
système cubique et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par  
15 rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du manganèse dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Les compositions utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être préparées de différentes manières. Plusieurs méthodes vont être données ci-dessous à titre non limitatif.

20 Selon une première méthode, on effectue les opérations suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et/ou du zirconium et un composé du manganèse;

- on chauffe ledit mélange;

- on récupère le précipité ainsi obtenu;

25 - on calcine ledit précipité.

La première opération consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide, généralement en phase aqueuse, contenant au moins un composé du cérium et/ou du zirconium et un composé du manganèse. Ces composés sont de préférence des composés solubles. Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de  
30 composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui  
35 conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide

nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel cérique, par exemple le carbonate cérique, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate cérique tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première de choix.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation ( $r$ ) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

20

dans laquelle  $n1$  représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation;  $n2$  représente le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et  $n3$  représente le nombre total de moles d'ions  $\text{OH}^-$  apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  ( $r=4$ ). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

Comme composés du zirconium, on peut citer les sels du type sulfate de zirconium, nitrate de zirconyle ou bien encore chlorure de zirconyle.

A titre de composés du manganèse utilisables, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate convient particulièrement bien. Ces composés peuvent aussi être apportés sous forme de sels. Ces sels peuvent être obtenus par exemple par neutralisation par une base d'un sel de ces composés.

Les quantités d cérium et/ou d zirconium et de manganèse présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite à son chauffage.

- 5 La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

- 10 Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar ( $10^5$  Pa) et 165 Bar ( $165 \cdot 10^5$  Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

20 Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

- 25 La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

- 30 A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Si nécessaire, on peut introduire, avant et/ou après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque, dans le milieu de précipitation.

Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, avant et/ou après l'étape de chauffage, de l'eau oxygénée soit seule soit aussi en combinaison avec la base.

- 35 On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, une étape de chauffage/précipitation telle que ci-dessus définie, en mettant alors en oeuvre par exemple des cycles de traitements thermiques.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C.

Dans une dernière étape, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, est ensuite calciné. Cette calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 2 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Une autre méthode de préparation d'une composition utilisable dans la présente invention est caractérisée en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et/ou du zirconium et un composé du manganèse;
- on met en présence ledit mélange avec un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;
- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité.

Tout ce qui a été dit plus haut dans la description de la première méthode pour la préparation du mélange en milieu liquide s'applique aussi ici.

On ajoutera toutefois qu'il est aussi possible d'utiliser un sol de cérium et/ou un sol de zirconium.

Les sols de cérium peuvent être obtenus par toute technique appropriée, en particulier, mais non limitativement, selon les méthodes décrites dans les demandes de brevets FR-A- 2 583 735, FR-A- 2 583 736, FR-A- 2 583 737, FR-A- 2 596 380, FR-A- 2 596 382, FR-A- 2 621 576 et FR-A- 2 655 972 qui sont toutes au nom de la Demanderesse, et dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

On peut mettre en oeuvre des sols de cérium dont la taille moyenne telle que déterminée par diffusion quasi-élastique de la lumière peut varier de 3 nm à 100 nm, de préférence entre 5 et 50 nm.

On peut utiliser des sols de zirconium obtenus par exemple par hydrolyse à chaud d'une solution sulfurique de zirconium, en milieu nitrique ou en milieu chlorhydrique à une température comprise entre 80 et 150°C et de préférence vers 90°C, le rapport molaire  $\text{SO}_3/\text{ZrO}_2$  de la solution sulfurique de zirconium étant compris de préférence entre 0,34 et 1 et sa concentration variant de préférence de 0,1 à 2 mol/l exprimée en



ZrO<sub>2</sub>. Le sulfat basiqu de zirconium ainsi obtenu est ensuite neutralisé par un base, de préférence l'ammoniaque, jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 8; puis on lave et on disperse ensuit le gel btenu par ajout d'une solution d'acide nitriqu , le pH du milieu de dispersion étant alors de préférence compris entre 0,5 et 5.

- 5 On peut utiliser des sols de zirconium présentant une taille moyenne comprise entre 5 nm et 500 nm, et avantageusement comprise entre 10 et 200 nm.

Il est à noter qu'il est possible aussi de partir de solutions de sels cériques et de manganèse II. On ajoute dans ce cas au mélange de départ un agent oxydant tel que l'eau oxygénée.

- 10 Dans la deuxième étape de cette seconde méthode, on met en présence le mélange obtenu précédemment avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé basique les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la  
15 mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée. L'ordre d'introduction des réactifs peut être quelconque, le composé basique pouvant être introduit dans le mélange ou inversement ou encore les réactifs pouvant être introduits simultanément dans le réacteur.

- 20 L'addition peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Cette opération peut être conduite à une température comprise entre la température ambiante (18 - 25°C) et la température de reflux du milieu réactionnel, cette dernière pouvant atteindre 120°C par exemple. Elle est de préférence conduite à température ambiante.

- 25 A la fin de l'addition de la solution basique, on peut éventuellement maintenir encore le milieu de réaction sous agitation pendant quelque temps, et ceci afin de parfaire la précipitation.

A l'issue de l'étape de précipitation, on récupère une masse d'un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique.

- 30 Les étapes de lavage et de calcination sont ensuite conduites de la même façon que celle décrite pour la première méthode.

Pour les deux méthodes qui viennent d'être décrites, on peut noter que, selon une variante, il est possible de ne pas réaliser la dernière étape de calcination mais de n'effectuer dans ce cas qu'un séchage à une température de l'ordre de 100°C.

- 35 Une troisième méthode possible de préparation d'une composition utilisable dans le cadre de l'invention comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange n milieu liquide contenant un sol de cérium et/ou de zirc nium et au moins un composé du manganèse;
- on sèche par atomisation l mélange ainsi obtenu;

- on calcine le produit séché.

Pour ce qui concerne la première étape de cette troisième méthode, tout ce qui a été décrit plus haut à ce sujet pour les méthodes précédentes s'applique aussi ici. On ajoutera que le composé du manganèse peut éventuellement être apporté aussi sous

5 forme de sol.

La deuxième étape de cette troisième méthode est un séchage par atomisation, c'est à dire par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut  
10 également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions Gerge Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la  
15 Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet FR-A-2 257 326 FR-A-2 419 754 et FR-A-2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des  
20 trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes, du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ)  
25 des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds.

Selon les débits respectifs des gaz et du mélange à sécher, la température d'entrée des gaz dans le réacteur "flash" est comprise entre 400 et 900°C et plus particulièrement entre 600 et 800°C, la température du solide séché entre 100 et 250°C,  
30 de préférence entre 125 et 200°C.

A l'issue de cette étape de séchage, on obtient un produit sec qui peut éventuellement être calciné de la même manière que celle décrite pour les méthodes précédentes.

Les trois méthodes décrites ci-dessus constituent les procédés préférés pour  
35 obtenir les compositions cérium et/ou zirconium-manganèse sous forme de solutions solides au sens donné plus haut.

Selon une quatrième méthode on peut préparer une composition utilisable pour l'invention en imprégnant un oxyde de cérium et/ou de zirconium ou un précurseur de

cet oxyde avec un soluti n d'un composé du manganèse puis n calcinant l'oxyde imprégné.

On effectue l'imprégnation par mélange de l'xyde à imprégn r ou de son précurseur et d'une solution d'un composé du manganèse choisi parmi les composés  
5 décomposables thermiquement en oxyde.

Comme composés convenables du manganèse, on peut citer les sels d'acides organiques ou inorganiques comme les nitrates, les chlorures, les sulfates, les acétates par exemple. Les nitrates constituent les composés préférés.

Il est notamment possible d'imprégner l'oxyde par trempage de celui-ci dans la  
10 solution du composé de manganèse et d'éliminer l'excès de solution par égouttage ou par passage dans un évaporateur rotatif.

Selon une variante préférée de ce quatrième procédé, l'imprégnation est réalisée "à sec", c'est à dire que le volume total de solution utilisée est approximativement égal  
15 au volume poreux total développé par l'oxyde à imprégner. Concernant la détermination de ce volume poreux, elle peut être réalisée selon la méthode connue au porosimètre à mercure ou bien par mesure de la quantité d'eau absorbée par un échantillon.

Dans une deuxième étape, on sèche l'oxyde imprégné pour éliminer l'eau, en laissant ainsi le composé de manganèse sous une forme dispersée de manière homogène et intime dans, ou à la surface de, l'oxyde.

20 Le séchage est le plus souvent effectué à l'air, à une température qui peut varier entre 80 et 300°C et choisie de préférence entre 100 et 150°C. Le séchage est poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Généralement, la durée du séchage est comprise entre 1 et 24 heures.

Enfin, dans une troisième étape, on calcine l'oxyde imprégné dans les mêmes  
25 conditions que celles décrites précédemment.

Dans le cas de l'utilisation d'une composition comprenant un élément supplémentaire du type précité, on peut préparer cette composition en utilisant un des procédés décrit plus haut. Au lieu de mettre en oeuvre uniquement un composé du manganèse, on utilise en outre un composé du ou des éléments précités et ce qui a été  
30 décrit plus haut quant à la nature du composé de manganèse et à l'ordre d'introduction de celui-ci dans ces procédés s'applique aussi aux composés des éléments précités.

On notera que dans le cas du procédé de préparation par imprégnation d'une composition comprenant du manganèse et au moins un autre élément, on peut réaliser l'imprégnation en deux temps. On imprègne ainsi le cérium et/ou le zirconium par le  
35 manganèse puis on sèche et enfin on imprègne le produit séché par l'élément. Un ordre inverse d'imprégnation peut être suivi. Il est aussi possible de procéder par imprégnation simultanée du manganèse et de l'autr élément.

Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne, notamment de moteurs diesels ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

- 5 L'invention s'applique au traitement des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène et qui contiennent des oxydes d'azote, en vue de réduire les émissions de ces oxydes. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique  $\lambda = 1$ . La valeur  $\lambda$  est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi
- 10 notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. En d'autres termes, l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que  $\lambda$  soit toujours strictement supérieur à 1. L'invention s'applique aussi au traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) d'au moins 5%, plus
- 15 particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Les gaz peuvent contenir des hydrocarbures et, dans un tel cas, une des réactions que l'on cherche à catalyser est la réaction  $\text{HC (hydrocarbures)} + \text{NO}_x$ .

- 20 Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour l'élimination des  $\text{NO}_x$  sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

- 25 Les gaz peuvent contenir aussi comme agent réducteur, des composés organiques contenant de l'oxygène. Ces composés peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

- 30 Il faut noter cependant que selon une caractéristique intéressante de l'invention, le procédé de traitement peut être réalisé sur un gaz sans la présence d'un hydrocarbure.

- L'invention concerne aussi un système catalytique pour le traitement de gaz, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, qui est caractérisé en ce qu'il comprend une composition catalytique du type qui a été
- 35 décrit ci-dessus.

Dans ce système, la composition catalytique, après avoir été mélangée à un support du type par exemple alumine ou silice, peut se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base d'un support du même type que précédemment et de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

5 D'autres modes de réalisation de systèmes catalytiques incorporant les compositions de l'invention peuvent être envisagés.

Ainsi, selon un premier mode le système comporte, disposé en amont dans le sens de circulation du gaz, un premier élément comprenant un substrat du type monolithe métallique ou en céramique qui comporte un revêtement catalytique à base  
10 d'un support comme de l'alumine ou de la silice et d'au moins un métal précieux qui peut être par exemple le platine, le palladium, le rhodium ou l'iridium. En outre, le système comporte un second élément, en aval du premier, comprenant la composition catalytique précitée. Ce second élément peut se présenter sous une forme quelconque du type décrit plus haut comme par exemple sous forme de billes ou d'un monolithe.

15 Selon un autre mode de réalisation, le système catalytique peut être constitué d'un substrat avec un revêtement catalytique comprenant soit une première couche incorporant la composition catalytique de l'invention et une seconde couche incorporant au moins un métal précieux du type indiqué dans la description du mode de réalisation décrit précédemment, soit une couche unique comprenant un mélange de la  
20 composition catalytique et d'au moins un métal précieux.

Enfin, selon un autre mode de réalisation, le système catalytique peut se présenter sous forme d'un mélange de la composition catalytique précitée sur un premier support et d'au moins un métal précieux sur un deuxième support, les supports pouvant être identiques ou différents. Par exemple, il peut s'agir d'un mélange de billes  
25 ou de granulés à base d'alumine ou de silice et supportant les uns le métal précieux, les autres la composition selon l'invention.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin le procédé de préparation des systèmes  
30 catalytiques précités mettant en oeuvre une composition catalytique du type décrit précédemment.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans les exemples donnés ci-dessous, les produits obtenus sont testés de deux manières différentes pour évaluer leurs performances catalytiques.

35 La première manière correspond à une évaluation dans des conditions de faibles VVH (rapport du débit en NI/h au volume de catalyseur en l).

Dans ce cas, on charge 0,3g du catalyseur en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- NO = 300 vpm
- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 300 vpm
- CO = 350 vpm
- O<sub>2</sub> = 10%
- CO<sub>2</sub> = 10%
- H<sub>2</sub>O = 10%
- N<sub>2</sub> = qsp 100%

Le débit global est de 10 NL/h.

La VVH est de l'ordre de 20000 h<sup>-1</sup>.

Les signaux de HC (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), CO, N<sub>2</sub>O, NO et NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Le signal de HC est donné par un détecteur BECKMAN d'HC totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme.

Les signaux de NO et NO<sub>x</sub> sont donnés par un analyseur de NO<sub>x</sub> ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence : il donne les valeurs de NO, NO<sub>x</sub> et NO<sub>2</sub>, cette dernière étant calculée par différence des signaux de NO<sub>x</sub> et NO.

Les signaux de CO et N<sub>2</sub>O sont donnés par des analyseurs à infra-rouge ROSEMOUNT.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC, NO, N<sub>2</sub>O et NO<sub>x</sub> en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion de NO (TNO) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}) = 100(\text{NO}^\circ - \text{NO}) / \text{NO}^\circ$  avec NO<sup>°</sup> signal de NO à l'instant t = 0 qui correspond au signal de NO obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO est le signal de NO à l'instant t.

- Le taux de conversion de HC (THC) en % qui est donné par :

$T(\text{HC}) = 100(\text{HC}^\circ - \text{HC}) / \text{HC}^\circ$  avec HC<sup>°</sup> signal de HC à l'instant t = 0 qui correspond au signal de HC obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et HC est le signal de HC à l'instant t.

- Le taux de conversion des NO<sub>x</sub> (TNO<sub>x</sub>) en % qui est donné par :

$T(\text{NO}_x) = 100(\text{NO}_x^\circ - \text{NO}_x) / \text{NO}_x^\circ$  avec NO<sub>x</sub><sup>°</sup> signal de NO<sub>x</sub> à l'instant t = 0 qui correspond au signal de NO<sub>x</sub> obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO<sub>x</sub> est le signal de NO<sub>x</sub> à l'instant t.

- L taux de conversion des  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{TN}_2\text{O}$ ) en % qui est donné par :  
$$T(\text{N}_2\text{O}) = 200(\text{N}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O}^0)/\text{NO}_x^0$$
 avec  $\text{N}_2\text{O}^0$  signal de  $\text{N}_2\text{O}$  à l'instant  $t = 0$  qui correspond au signal de  $\text{N}_2\text{O}$  obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et  $\text{N}_2\text{O}$  est le signal de  $\text{N}_2\text{O}$  à l'instant  $t$ .

- 5 La deuxième manière de tester les produits correspond à une évaluation à des VVH plus élevées puisque la masse de catalyseur est de seulement 50mg et le débit total dans le réacteur catalytique de 30Nl/h. La VVH dans ces conditions est de l'ordre de  $500000\text{h}^{-1}$ . La composition du mélange réactionnel est la même que précédemment.

#### Exemples

##### 10 I - Synthèse des catalyseurs

##### - Matières premières :

Les matières premières utilisées sont le nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), le nitrate de manganèse ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), le nitrate de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), le tartrate d'antimoine ( $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), du platine ( $\text{Pt}(\text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ) en solution et un sol d'étain.

- 15 Le sol d'étain est préparé par ajout volume à volume d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1,70 mol/l) dans une solution de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$  0,50 mol/l). Après plusieurs lavages à l'aide d'un tampon ammoniacal au pH de précipitation (voisin de 8,7) pour éliminer les chlorures, le précipité est préparé par centrifugation et remis en suspension  
20 dans l'eau pour former un sol.

Les supports utilisés sont de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  RHONE-POULENC, un oxyde cérium-zirconium (30% en poids de  $\text{ZrO}_2$ ) RHONE-POULENC et un oxyde mixte cérium-manganèse (10% en poids de  $\text{MnO}_2$ ) RHONE-POULENC, tous deux obtenus par la première méthode de préparation décrite plus haut.

##### 25 - Synthèse :

Deux techniques ont été utilisées.

La première technique est l'imprégnation à sec. Elle consiste à imprégner le support considéré avec l'élément actif dissout dans une solution de volume égal au volume poreux du support (déterminé à l'eau :  $0,35\text{ cm}^3/\text{g}$  dans le cas de  $\text{CeO}_2$  et  $0,44\text{ cm}^3/\text{g}$  dans le cas de  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) et de concentration permettant  
30 d'atteindre le dopage recherché.

Le protocole opératoire suivi est le suivant :

- Imprégnation à sec du premier élément
- Séchage à l'étuve ( $110^\circ\text{C}$ , 2 h)
- 35 • Imprégnation à sec du deuxième élément (le cas échéant)
- Séchage à l'étuv ( $110^\circ\text{C}$ , 2 h)
- Calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant 2 h, monté à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les produits ont été caractérisés par diffraction des rayons X et leur surface spécifique a été déterminée par mesure BET un point.

La deuxième technique est l'atomisation. Le mélange comprenant les éléments constitutifs de la composition est atomisé dans les conditions suivantes :

- 5
  - Concentration des réactifs en oxyde : 150g/l
  - Température d'entrée : 240°C
  - Température de sortie : 120°C
  - Calcination à 750°C pendant 2 h, montée à 5°C/min.
  - Produits obtenus
- 10
  - Avec un support  $\text{CeO}_2$  :
    - Produit 1 : [Mn] = 10% atomique (soit  $[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{CeO}_2]) = 0,01$ ), préparé par imprégnation et calcination à 750°C, SBET = 50 m<sup>2</sup>/g
    - Produit 2 : [Mn] = 5% atomique et [Sn] = 5% atomique (soit  $[\text{Mn}] + [\text{Sn}] / ([\text{Mn}] + [\text{Sn}] + [\text{CeO}_2]) = 0,10$ ), préparé par imprégnation et
- 15
  - calcination à 750°C, SBET = 61 m<sup>2</sup>/g
  - Produit 3 : comme le produit 2 mais avec Sb au lieu de Sn et avec la même concentration, SBET = 39m<sup>2</sup>/g.
  - Produit 4 : comme le produit 2 mais avec Bi au lieu de Sn et avec la même concentration, SBET = 40m<sup>2</sup>/g.
- 20
  - Avec un support  $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  :
    - Produit 5 : support tel quel, calcination à 750°C, SBET = 17 m<sup>2</sup>/g
    - Produit 6 : [Cu] = 5% atomique (soit  $[\text{Cu}] / ([\text{Cu}] + [\text{CeO}_2]) = 0,05$ ), calcination à 750°C, SBET = 12 m<sup>2</sup>/g
    - Produit 7 : [Pt] = 0,8% atomique (soit  $[\text{Pt}] / ([\text{Pt}] + [\text{CeO}_2]) = 0,008$ ), calcination à
- 25
  - 750°C, SBET = 13 m<sup>2</sup>/g
  - Avec un support  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 
    - Produit 8 : [Mn] = 10% atomique, SBET = 48m<sup>2</sup>/g
  - Avec un support  $\text{ZrO}_2$ 
    - Produit 9 : [Mn] = 10% atomique, obtenu par coséchage d'un sol de zirconium et
- 30
  - de nitrate de manganèse, SBET = 23m<sup>2</sup>/g.

## II - Performances catalytiques

### Exemple n° 1 (comparatif)

- 35
  - Les performances du catalyseur comparatif à base de  $\text{CeO}_2$  uniquement sont portées sur les tableaux I et II.



**Tableau I**

Activité catalytique du catalyseur à faible VVH

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 150                 | 0          | 0          | 0,2         | 0                        |
| 200                 | 0,9        | 0          | 1           | 0                        |
| 250                 | 1,2        | 0          | 0           | 0                        |
| 300                 | 1,4        | 15,7       | 0           | 0                        |
| 350                 | 4,2        | 47,9       | 0           | 0                        |
| 400                 | 20,7       | 0          | 0           | 0                        |
| 450                 | 77,8       | 0          | 0           | 0                        |
| 500                 | 98,6       | 0          | 0           | 0                        |
| 550                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 600                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |

5

**Tableau II**

Activité catalytique du catalyseur à forte VVH

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 200                 | 0          | 0,1        | 0           | 0                        |
| 250                 | 0          | 2,0        | 0           | 0                        |
| 300                 | 0          | 13,4       | 0           | 0                        |
| 350                 | 0,1        | 16,3       | 0           | 0                        |
| 400                 | 4,8        | 14,8       | 0           | 0                        |
| 450                 | 22,7       | 11,9       | 0           | 0                        |
| 500                 | 56,2       | 11,0       | 0           | 0                        |
| 550                 | 82,0       | 8,9        | 0           | 0                        |
| 600                 | 93,7       | 6,4        | 0           | 0                        |
| 650                 | 97,4       | 4,2        | 0           | 0                        |
| 700                 | 99,9       | 2,8        | 0           | 0                        |

On voit que, dans les conditions de faible VVH ainsi que dans les conditions de forte VVH, l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> est nulle.

10 Le catalyseur présente uniquement une activité vis-à-vis de l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub>.

**Exemple n° 2**

Les performances du produit 1 sont portées sur les tableaux III et IV.

**Tableau III**

5

Activité catalytique du produit 1 à faible VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 200                 | 17,1       | 0          | 0           | 0                        |
| 250                 | 88,5       | 0,6        | 0           | 0                        |
| 300                 | 100        | 73,4       | 47,6        | 0                        |
| 350                 | 100        | 44,1       | 0           | 0                        |
| 400                 | 100        | 18,3       | 0           | 0                        |
| 450                 | 100        | 0,6        | 0           | 0                        |
| 500                 | 100        | 2,9        | 0           | 0                        |
| 550                 | 100        | 4,5        | 0           | 0                        |
| 600                 | 100        | 1,7        | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |

**Tableau IV**

Activité catalytique du produit 1 à forte VVH.

10

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 200                 | 0,8        | 0          | 0           | 0                        |
| 250                 | 13,7       | 0          | 0           | 0                        |
| 300                 | 62,5       | 0,3        | 0           | 0                        |
| 350                 | 95,3       | 28,9       | 14,1        | 0                        |
| 400                 | 99,8       | 44,1       | 22,1        | 0                        |
| 450                 | 100        | 31,1       | 13,3        | 0                        |
| 500                 | 100        | 19,1       | 6,2         | 0                        |
| 550                 | 100        | 11,2       | 2,6         | 0                        |
| 600                 | 100        | 5          | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 2,6        | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0,3        | 0           | 0                        |

On voit dans les conditions de faible VVH une forte activité en  $\text{DeNO}_x$ . On ne détecte pas la présence de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Dans les conditions de forte VVH, on ne détecte pas de  $\text{N}_2\text{O}$ .

5

#### Exemple n° 3

Les performances du produit 5 sont portées sur le tableau V.

Tableau V

Activité catalytique du produit 5 dans les conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNO <sub>x</sub><br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------------------|--------------------------|
| 150                 | 0,1        | 0,2        | 0,1                     | 0                        |
| 200                 | 2,0        | 6,6        | 3,9                     | 0                        |
| 250                 | 14,4       | 0          | 0                       | 0                        |
| 300                 | 63,3       | 0,4        | 1,5                     | 0                        |
| 350                 | 95,4       | 21,6       | 12,6                    | 0                        |
| 400                 | 99,8       | 37,8       | 20,4                    | 0                        |
| 450                 | 100        | 29,0       | 15,9                    | 0                        |
| 500                 | 100        | 18,1       | 8,6                     | 0                        |
| 550                 | 100        | 11,3       | 4,7                     | 0                        |
| 600                 | 100        | 7,1        | 2,9                     | 0                        |
| 650                 | 100        | 5,2        | 2,1                     | 0                        |
| 700                 | 100        | 3,4        | 1,6                     | 0                        |

10

Elles montrent, dans les conditions de forte VVH un maximum de conversion des  $\text{NO}_x$  de 23% à 395°C. On ne détecte pas de  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### Exemple n° 4

Les performances du produit 2 sont portées sur les tableaux VI et VII.

Tableau VI

Activité Catalytique du produit 2 dans les conditions de faible VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 150                 | 0,1        | 0          | 0           | 0                        |
| 200                 | 8,1        | 0          | 0           | 0                        |
| 250                 | 66,7       | 7,7        | 0,5         | 0                        |
| 300                 | 99,2       | 85,1       | 78,8        | 0                        |
| 350                 | 100        | 62,3       | 15,3        | 0                        |
| 400                 | 100        | 19,2       | 0           | 0                        |
| 450                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 500                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |
| 550                 | 100        | 4,5        | 0           | 0                        |
| 600                 | 100        | 3,5        | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 2,7        | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0,8        | 0           | 0                        |

5

Tableau VII

Activité catalytique du produit 2 dans les conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 150                 | 0          | 0,3        | 0           | 0                        |
| 200                 | 0,1        | 5,4        | 1,5         | 0                        |
| 250                 | 8,8        | 3,5        | 2,0         | 0                        |
| 300                 | 44,3       | 1,6        | 0,3         | 0                        |
| 350                 | 86,4       | 17,6       | 9,2         | 0                        |
| 400                 | 98,4       | 36,2       | 19,6        | 0                        |
| 450                 | 100        | 27,8       | 12,7        | 0                        |
| 500                 | 100        | 15,6       | 5,2         | 0                        |
| 550                 | 100        | 8,9        | 2,0         | 0                        |
| 600                 | 100        | 3,9        | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 2,4        | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0,8        | 0           | 0                        |

Elles montrent que, dans les conditions de faible VVH (tableau VI), le catalyseur présente une très forte réactivité vis-à-vis de la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> avec un

maximum de conversion de 80% dans une plage de température située entre 250 et 360°C. On ne détecte pas de N<sub>2</sub>O en sortie de réacteur.

- Dans les conditions de faible VVH (tableau VII), le catalyseur présente un maximum d'activité vis-à-vis de la conversion de NO<sub>x</sub> de 19% à 390°C. On ne produit pas de N<sub>2</sub>O.

#### Exemple n° 5

Les performances du produit 7 sont portées sur les tableaux VIII et IX.

Tableau VIII

- 10      Activité catalytique du produit 7 dans les conditions de faible VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 150                 | 3,0        | 0          | 0           | 0                        |
| 200                 | 51,8       | 0          | 0           | 3,3                      |
| 250                 | 98,6       | 74,6       | 67,2        | 8,6                      |
| 300                 | 100        | 79,7       | 40,0        | 5,6                      |
| 350                 | 100        | 65,6       | 21,2        | 1,8                      |
| 400                 | 100        | 44,4       | 7,9         | 0                        |
| 450                 | 100        | 29,3       | 3,3         | 0                        |
| 500                 | 100        | 18,6       | 0,6         | 0                        |
| 550                 | 100        | 11,9       | 0           | 0                        |
| 600                 | 100        | 5,2        | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 2,7        | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |

Tableau IX

Activité catalytique du produit 7 dans les conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 200                 | 1,0        | 0          | 0           | 0                        |
| 250                 | 5,9        | 0          | 0           | 0,3                      |
| 300                 | 78,7       | 12,9       | 13,4        | 7,6                      |
| 350                 | 98,9       | 22,3       | 15,0        | 5,3                      |
| 400                 | 100        | 38,8       | 21,7        | 1,2                      |
| 450                 | 100        | 31,4       | 16,6        | 0,3                      |
| 500                 | 100        | 19,6       | 7,9         | 0,3                      |
| 550                 | 100        | 11,3       | 3,1         | 0                        |
| 600                 | 100        | 5,9        | 0,8         | 0                        |
| 650                 | 100        | 2,9        | 0,8         | 0                        |
| 700                 | 100        | 2,7        | 0           | 0                        |

Elles montrent, dans les conditions de faible VVH (tableau VIII), une activité importante vis-à-vis de la conversion des NO<sub>x</sub> avec un maximum de 72% de conversion à 265°C. L'addition du platine a également un effet sur le domaine de conversion des NO<sub>x</sub> qui est sensiblement élargi puisque le domaine d'activité est compris entre 200 et 500°C.

Dans les conditions de forte VVH (tableau IX), l'activité du catalyseur présente deux domaines d'activité : le premier avec un maximum de 13,4% de conversion des NO<sub>x</sub> à 300°C et une production de N<sub>2</sub>O (correspondant à un taux de conversion des NO<sub>x</sub> d'au plus 4%) et le second avec un maximum de conversion des NO<sub>x</sub> de 23% à 390°C. On a donc dans ce cas un domaine de conversion pour les NO<sub>x</sub> qui s'étend entre 255 et 600°C avec une très faible production de N<sub>2</sub>O entre 265 et 400°C.

#### Exemple n° 6

Les performances du produit 6 sont portées sur les tableaux X et XI.

Tableau X

Activité catalytique du produit 6 dans les conditions de faible VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 200                 | 2,6        | 2,4        | 1,7         | 0                        |
| 250                 | 48,2       | 6,3        | 6,7         | 0                        |
| 300                 | 95,6       | 43,0       | 29,1        | 0                        |
| 350                 | 100        | 61,5       | 23,9        | 0                        |
| 400                 | 100        | 44,5       | 11,1        | 0                        |
| 450                 | 100        | 28,6       | 3,3         | 0                        |
| 500                 | 100        | 17,0       | 0,8         | 0                        |
| 550                 | 100        | 9,2        | 0           | 0                        |
| 600                 | 100        | 3,9        | 0           | 0                        |
| 650                 | 100        | 0,2        | 0           | 0                        |
| 700                 | 100        | 0          | 0           | 0                        |

5

Tableau XI

Activité catalytique du produit 6 dans les conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) | TN <sub>2</sub> O<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 150                 | 0          | 0,2        | 0,5         | 0                        |
| 200                 | 0          | 0          | 0           | 0                        |
| 250                 | 3,9        | 0          | 0,2         | 0                        |
| 300                 | 28,6       | 0          | 0,5         | 0                        |
| 350                 | 68,2       | 4,0        | 3,2         | 0                        |
| 400                 | 88,7       | 21,6       | 12,9        | 0                        |
| 450                 | 97,2       | 27,1       | 15,8        | 0                        |
| 500                 | 99,7       | 20,0       | 10,8        | 0                        |
| 550                 | 100        | 13,9       | 6,9         | 0                        |
| 600                 | 100        | 9,2        | 3,5         | 0                        |
| 650                 | 100        | 5,7        | 1,1         | 0                        |
| 700                 | 100        | 4,6        | 0,9         | 0                        |

Elles montrent, dans les conditions de faible VVH (tableau X), une activité catalytique vis-à-vis des NO<sub>x</sub> dès 195°C. L'activité passe par un maximum de 30% de

10

conversion des  $\text{NO}_x$  à 305°C. Le domaine d'activité est large (de 195 à 540°C). On ne détecte pas la présence de  $\text{N}_2\text{O}$  en sortie de réacteur.

Dans les conditions de forte VVH (tableau XI), l'activité catalytique vis-à-vis de la conversion des  $\text{NO}_x$  passe par un maximum de 18% à 435°C. On ne produit pas de  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### Exemple n° 7

Le produit 5 a été testé dans les conditions dites de forte VVH en supprimant l'hydrocarbure et CO dans le mélange réactionnel. Un débit équivalent d'azote lui est substitué pour permettre de travailler dans les mêmes conditions de débit global.

Les performances du produit dans ces conditions sont reportées sur le tableau XII.

**Tableau XII**

Activité catalytique du produit 5 dans les conditions de forte VVH et sans HC ni CO dans le mélange réactionnel.

| Température<br>(°C) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|-------------|
| 200                 | 6,7        | 3,3         |
| 250                 | 15,2       | 8,4         |
| 300                 | 29,8       | 15,4        |
| 350                 | 45,9       | 23,4        |
| 400                 | 52         | 26,8        |
| 450                 | 36,6       | 17,6        |
| 500                 | 22,5       | 8,8         |
| 550                 | 13,7       | 3,5         |
| 600                 | 7,7        | 1,3         |
| 650                 | 4,1        | 0,6         |
| 700                 | 2,2        | 0           |

Elles montrent que, dans les conditions de forte VVH (tableau XII), l'activité catalytique vis-à-vis de la conversion des  $\text{NO}_x$  passe par un maximum de 28% à 365°C. On ne produit pas de  $\text{N}_2\text{O}$ . En l'absence d'hydrocarbure dans la phase gaz, l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  est améliorée.

#### Exemple n° 8

Les performances du produit 3 sont portées sur le tableau XIII.



Tableau XIII

Activité catalytique du produit 3 dans des conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|
| 200                 | 0,6        | 2,8        | 1,3         |
| 250                 | 5,6        | 2          | 1           |
| 300                 | 27,3       | 1,2        | 0,4         |
| 350                 | 64,7       | 5,2        | 3           |
| 400                 | 90,8       | 18,5       | 10,2        |
| 450                 | 98,5       | 25,2       | 15,2        |
| 500                 | 100        | 20,4       | 11,8        |
| 550                 | 100        | 14,6       | 8,2         |
| 600                 | 100        | 9,5        | 4,2         |
| 650                 | 100        | 6,2        | 1,9         |
| 700                 | 100        | 6,5        | 3           |

5

Exemple n° 9

Les performances du produit 4 sont portées sur le tableau XIV.

Tableau XIV

10

Activité catalytique du produit 4 dans des conditions de forte VVH.

| Température<br>(°C) | THC<br>(%) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|------------|-------------|
| 200                 | 0          | 9,6        | 3,4         |
| 250                 | 0,4        | 17,1       | 8,6         |
| 300                 | 2,8        | 20,9       | 9,9         |
| 350                 | 7,7        | 26         | 12,1        |
| 400                 | 20,6       | 37,1       | 19,2        |
| 450                 | 41,2       | 33,2       | 17,6        |
| 500                 | 59,4       | 24         | 11,8        |
| 550                 | 75,3       | 16,2       | 6,9         |
| 600                 | 88,5       | 11,1       | 4,6         |
| 650                 | 95         | 8,8        | 2,2         |
| 700                 | 99,4       | 6,7        | 1,5         |

Exemple n° 10 à 12

Dans ces exemples, les produits 1, 8 et 9 ont été testés dans les conditions dites de f rte VVH en supprimant l'hydrocarbure et CO dans le mélange réactionnel. Un débit équivalent d'azote lui est substitué pour permettre de travailler dans les mêmes

5 conditions de débit global.

Tableau XV

Activité catalytique du produit 1

| Température<br>(°C) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|-------------|
| 200                 | 9          | 4,6         |
| 250                 | 19,1       | 12,2        |
| 300                 | 32,7       | 16,8        |
| 350                 | 50,8       | 26,2        |
| 400                 | 51,7       | 27,6        |
| 450                 | 34,9       | 15,4        |
| 500                 | 20         | 5,6         |
| 550                 | 12,3       | 2,1         |
| 600                 | 6,2        | 0,1         |
| 650                 | 3,6        | 0           |
| 700                 | 2,3        | 0           |

10

Tableau XVI

Activité catalytique du produit 8

| Température<br>(°C) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|-------------|
| 200                 | 10,9       | 3,8         |
| 250                 | 20,1       | 9,2         |
| 300                 | 39,2       | 17,7        |
| 350                 | 56,1       | 27,7        |
| 400                 | 48,4       | 22          |
| 450                 | 31,9       | 11,9        |
| 500                 | 18,7       | 4,1         |
| 550                 | 10,1       | 0           |
| 600                 | 6          | 0           |
| 650                 | 1,9        | 0           |
| 700                 | 0,3        | 0           |

Tableau XVII  
Activité catalytique du produit 9

| Température<br>(°C) | TNO<br>(%) | TNOx<br>(%) |
|---------------------|------------|-------------|
| 200                 | 2,6        | 1,4         |
| 250                 | 9,4        | 5,5         |
| 300                 | 18         | 9,2         |
| 350                 | 28,9       | 15,5        |
| 400                 | 50,6       | 28,2        |
| 450                 | 39,4       | 20,4        |
| 500                 | 24,7       | 11,4        |
| 550                 | 14,8       | 5,5         |
| 600                 | 8,7        | 3,2         |
| 650                 | 5,8        | 2,1         |
| 700                 | 2,6        | 1,4         |

**REVENDICATIONS**

5

1- Procédé de traitement de gaz, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant de l'oxyde de manganèse et au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium.

10

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant en outre au moins un autre élément choisi parmi ceux des groupes VIII, IB, IVB et VB.

15

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique dans laquelle le cérium et/ou le zirconium constituent un support sur lequel est déposé le manganèse et, éventuellement au moins un élément précité.

20

4- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique dans laquelle le cérium et/ou le zirconium, avec le manganèse constituent un support sur lequel est déposé au moins un élément précité.

25

5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique dans laquelle le cérium et/ou le zirconium, avec le manganèse sont présents sous forme d'une solution solide.

30

6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique dans laquelle le manganèse est présent dans une quantité exprimée en teneur atomique en manganèse par rapport au nombre de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 20%.

35

7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, plus particulièrement de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en oxygène des gaz est d'au moins 5% en volume.

9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz en présence d'un hydrocarbure ou d'un composé organique contenant de l'oxygène.

5 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on traite un gaz sans la présence d'un hydrocarbure ou d'un composé organique contenant de l'oxygène.

10 11- Système catalytique pour le traitement de gaz, à teneur élevée en oxygène, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'il comprend une composition catalytique telle que revendiquée dans les revendications 1 à 6.

15 12- Système catalytique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte, disposé en amont dans le sens de circulation du gaz, un premier élément comprenant un substrat comportant un revêtement catalytique à base d'un support et d'au moins un métal précieux et, en aval, un second élément comprenant la composition catalytique précitée.

20 13- Système catalytique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte un substrat avec un revêtement catalytique comprenant soit une première couche incorporant la composition catalytique précitée et une seconde couche incorporant au moins un métal précieux, soit une couche unique comprenant un mélange de la composition catalytique et d'au moins un métal précieux.

25 14- Système catalytique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte un mélange de la composition catalytique précitée sur un premier support et d'au moins un métal précieux sur un deuxième support.

30 15- Procédé de préparation d'un système catalytique selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une composition catalytique telle que revendiquée dans les revendications 1 à 6.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 96/01430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01D53/94 B01J23/34 B01J23/889

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | EP,A,0 661 089 (RIKEN KK) 5 July 1995<br>see page 3, line 25 - page 7, line 19;<br>claims 1-10; table 1<br>---  | 1-9,<br>11-15         |
| X         | EP,A,0 667 182 (RIKEN KK) 16 August 1995<br>see page 3 - page 7; claims 1-10; table 1<br>---  | 1-9,<br>11-15         |
| X         | EP,A,0 624 393 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO<br>; PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP); CO)<br>17 November 1994<br>see page 2, line 54 - page 5, line 40;<br>examples A-10<br>see page 9, line 44 - line 51<br>---<br>-/- | 1-9,11                |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 1996

Date of mailing of the international search report

13.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/01430

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | FR,A,2 582 964 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>12 December 1986<br>see page 1 - page 3; claims 1-8<br>---     | 1,2,6-8,<br>10        |
| A          | EP,A,0 488 331 (HIRAOKA MASAKATSU ;NIPPON<br>KOKAN KK (JP); NGK INSULATORS LTD (JP)) 3<br>June 1992<br>----- | 1-15                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01430

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0661089                              | 05-07-95            | JP-A- 7232036              | 05-09-95            |
|   |                     | JP-A- 8024583              | 30-01-96            |
|   |                     | JP-A- 7265701              | 17-10-95            |
|   |                     | JP-A- 8024646              | 30-01-96            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0667182                              | 16-08-95            | JP-A- 7275709              | 24-10-95            |
|   |                     | JP-A- 8038857              | 13-02-96            |
|   |                     | JP-A- 8038858              | 13-02-96            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0624393                              | 17-11-94            | JP-A- 6320006              | 22-11-94            |
|   |                     | JP-A- 6320008              | 22-11-94            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| FR-A-2582964                              | 12-12-86            | CA-A- 1299343              | 28-04-92            |
|   |                     | DE-A- 3619337              | 11-12-86            |
|   |                     | JP-C- 1879486              | 07-10-94            |
|   |                     | JP-B- 6004126              | 19-01-94            |
|   |                     | JP-A- 62282623             | 08-12-87            |
|   |                     | US-A- 4814153              | 21-03-89            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0488331                              | 03-06-92            | JP-B- 2542290              | 09-10-96            |
|   |                     | JP-A- 4265122              | 21-09-92            |
|   |                     | JP-A- 4200703              | 21-07-92            |
|   |                     | JP-B- 7034845              | 19-04-95            |
|   |                     | JP-A- 4200722              | 21-07-92            |
|   |                     | JP-B- 6059387              | 10-08-94            |
|   |                     | CA-A- 2055521              | 31-05-92            |
|   |                     | KR-B- 9504139              | 27-04-95            |
|   |                     | US-A- 5294419              | 15-03-94            |
| -----                                     |                     |                            |                     |



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 96/01430

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B01D53/94 B01J23/34 B01J23/889

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X         | EP,A,0 661 089 (RIKEN KK) 5 Juillet 1995<br>voir page 3, ligne 25 - page 7, ligne 19;<br>revendications 1-10; tableau 1<br>---  | 1-9,<br>11-15                 |
| X         | EP,A,0 667 182 (RIKEN KK) 16 Août 1995<br>voir page 3 - page 7; revendications 1-10;<br>tableau 1<br>---  | 1-9,<br>11-15                 |
| X         | EP,A,0 624 393 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO<br>;PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP); CO)<br>17 Novembre 1994<br>voir page 2, ligne 54 - page 5, ligne 40;<br>exemples A-10<br>voir page 9, ligne 44 - ligne 51<br>---<br>-/-- | 1-9,11                        |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cubas Alcaraz, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Recherche Internationale No  
PCT/FR 96/01430

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |   |                               |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                    | no. des revendications visées |
| X   | FR,A,2 582 964 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND)<br>12 Décembre 1986<br>voir page 1 - page 3; revendications 1-8<br>--- | 1,2,6-8,<br>10                |
| A   | EP,A,0 488 331 (HIRAOKA MASAKATSU ;NIPPON<br>KOKAN KK (JP); NGK INSULATORS LTD (JP)) 3<br>Juin 1992<br>-----      | 1-15                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 96/01430

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0661089                                    | 05-07-95               | JP-A- 7232036                           | 05-09-95               |
|   |                        | JP-A- 8024583                           | 30-01-96               |
|   |                        | JP-A- 7265701                           | 17-10-95               |
|   |                        | JP-A- 8024646                           | 30-01-96               |
| -----   |                        |   |                        |
| EP-A-0667182                                    | 16-08-95               | JP-A- 7275709                           | 24-10-95               |
|   |                        | JP-A- 8038857                           | 13-02-96               |
|   |                        | JP-A- 8038858                           | 13-02-96               |
| -----   |                        |   |                        |
| EP-A-0624393                                    | 17-11-94               | JP-A- 6320006                           | 22-11-94               |
|   |                        | JP-A- 6320008                           | 22-11-94               |
| -----   |                        |   |                        |
| FR-A-2582964                                    | 12-12-86               | CA-A- 1299343                           | 28-04-92               |
|   |                        | DE-A- 3619337                           | 11-12-86               |
|   |                        | JP-C- 1879486                           | 07-10-94               |
|   |                        | JP-B- 6004126                           | 19-01-94               |
|   |                        | JP-A- 62282623                          | 08-12-87               |
|   |                        | US-A- 4814153                           | 21-03-89               |
| -----   |                        |   |                        |
| EP-A-0488331                                    | 03-06-92               | JP-B- 2542290                           | 09-10-96               |
|   |                        | JP-A- 4265122                           | 21-09-92               |
|   |                        | JP-A- 4200703                           | 21-07-92               |
|   |                        | JP-B- 7034845                           | 19-04-95               |
|   |                        | JP-A- 4200722                           | 21-07-92               |
|   |                        | JP-B- 6059387                           | 10-08-94               |
|   |                        | CA-A- 2055521                           | 31-05-92               |
|   |                        | KR-B- 9504139                           | 27-04-95               |
|   |                        | US-A- 5294419                           | 15-03-94               |
| -----   |                        |   |                        |